



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001348425 A**

(43) Date of publication of application: **18.12.2001**

(51) Int. Cl. **C08G 63/90**

F26B 3/16, F26B 17/14

(21) Application number: 2000172134

(22) Date of filing: 08.06.2000

(71) Applicant: **TOYOBO CO LTD**

(72) Inventor: **SONODA HIROTOSHI**

ARAKI YOSHIO

YOSHIDA KOJI

ETO YOSHITAKA

(54) METHOD FOR DRYING POLYESTER

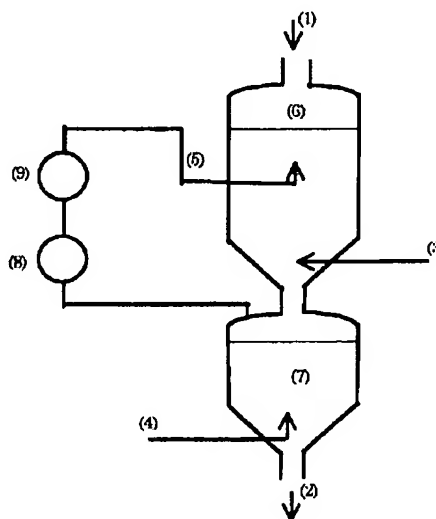
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for drying a polyester into a dried product capable of giving a molding (e.g. bottle) being excellent in transparency and hardly generating the contents to give a foreign taste and/or a foreign odor and less problematic in deposition on a mold without raising a viscosity lowering and a hue change during drying.

SOLUTION: Provided is a method for drying a polyester by continuously or intermittently feeding an undried polyester into the upper feed opening 1 of a tower drier and drying the polyester in a heated gas stream while continuously or intermittently discharging the dried polyester from the lower discharge opening 2 of the drier, which method comprises performing the drying by heating a moisture-containing gas fed from the lower gas feed opening 4 of a dried polyester cooling and storing tank 7 directly connected to the drier and discharged from the upper gas discharge opening of the cooling and storing tank after countercurrent contact with the dried polyester to 90-140°C and con-

tinuously feeding it from a gas feed opening 5 provided at the intermediate part of the drier and continuously feeding a moisture removing gas heated to below 100-160°C from the gas feed port 3 provided at the lower part of the drier.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-348425
(P2001-348425A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 8 G 63/90		C 0 8 G 63/90	3 L 1 1 3
F 2 6 B 3/16		F 2 6 B 3/16	4 J 0 2 9
17/14		17/14	Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-172134(P2000-172134)

(22) 出願日 平成12年6月8日 (2000.6.8)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 園田 博俊

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 荒木 良夫

山口県岩国市藤町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

(72) 発明者 吉田 孝次

山口県岩国市藤町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

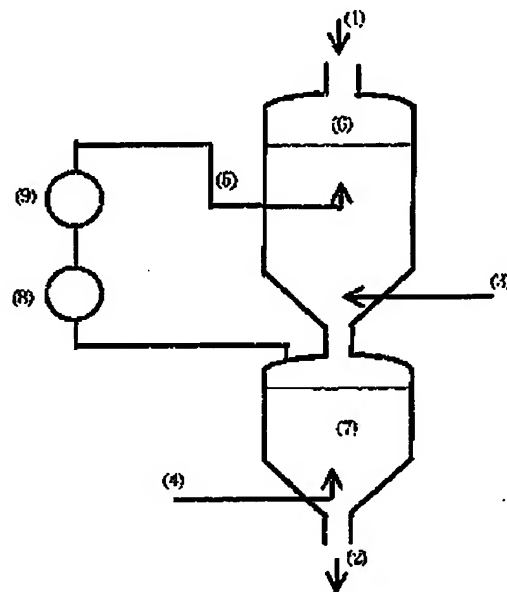
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの乾燥方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ポリエステル乾燥時の粘度低下色調変化をおこさず、透明性に優れ、異味、異臭が発生しにくく、成形時の金型が汚れにくい乾燥方法を提供する。

【解決手段】 未乾燥のポリエステルを塔型の乾燥装置の上部供給口1より継続的に又は間欠的に供給し、該乾燥装置の下部排出口2より乾燥後のポリエステルを継続的に又は間欠的に抽出しながら加熱気体流通下において乾燥処理するポリエステルの乾燥方法において、該乾燥装置に直結した乾燥ポリエステルの冷却貯蔵タンク7の下部気体供給口4より供給され、該乾燥ポリエステルと向流的に接触後冷却貯蔵タンク7の上部気体排出口から排出された水分含有気体を90～140℃の温度に加熱して該乾燥装置の中間部に設置した気体供給口5より連続的に供給し、また100～160℃以下の温度に加熱した除湿気体を該乾燥装置の下部に設置した気体供給口3より連続的に供給して乾燥することを特徴とする。



(2)

特開2001-348425

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであって、密度が 1.37 g/cm^3 以上である未乾燥のポリエステルを塔型の乾燥装置の上部供給口より継続的に又は間欠的に供給し、該乾燥装置の下部排出口より乾燥後のポリエステルを継続的に又は間欠的に排出しながら加熱気体流通下において乾燥処理するポリエステルの乾燥方法において、該乾燥装置に直結した乾燥ポリエステルの冷却貯蔵タンクの冷却用気体供給口より供給され、該乾燥ポリエステルと接触後該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出された気体を $90\sim 140^\circ\text{C}$ の温度に加熱して該乾燥装置の中間部に設置した気体供給口より連続的に供給し、また $100\sim 160^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱した除湿気体を該乾燥装置の下部に設置した気体供給口より連続的に供給して乾燥することを特徴とするポリエステルの乾燥方法。

【請求項2】 該未乾燥ポリエステルが水と接触処理したものであることを特徴とする請求項1記載のポリエステルの乾燥方法。

【請求項3】 該除湿気体の露点が、 -25°C 以下であることを特徴とする請求項1記載のポリエステルの乾燥方法。

【請求項4】 乾燥に使用する気体として、粒径 $0.3\sim 5\mu\text{m}$ の粒子が 1000000 個/立方フィート以下の気体を使用することを特徴とする請求項1～3に記載のポリエステルの乾燥方法。

【請求項5】 該気体が、空気、窒素、炭酸ガスから選ばれた気体のいずれか1種であることを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のポリエステルの乾燥方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート成形用などに用いられるポリエステルの乾燥方法に関するものである。特に、得られた成形体の透明性に優れ、成形体に異味、異臭が発生しにくく、かつ成形時に金型汚れが発生しにくいポリエステルの得るために水と接触処理したポリエステルの経済的な乾燥方法に関する。

【0002】

【従来の技術】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0003】これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

【0004】このようなポリエステルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブ

ロー成形した後ボトルの胴部を熱処理（ヒートセット）して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理（口栓部結晶化）させるのが一般的である。

【0005】ところが、従来のポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすかった。

【0006】このような金型汚れは、得られるボトルの表面肌荒れや白化の原因となる。もしボトルが白化してしまうと、そのボトルは廃棄しなければならない。このため金型汚れを頻繁に除去しなければならず、ボトルの生産性が低下してしまうという問題点があった。

【0007】これらの解決方法として、特開平3-174441号公報にはポリエステルの水処理する方法が開示されている。

【0008】しかし、この方法を工業的に実施する場合には、処理用の水として蒸留水を用いるとコストの面から不利であるため、河川からの水や地下水、排水等を簡易処理した工業用水を用いることが一般的である。しかしながら、工業用水を用いて水処理をした場合、しばしば成型時での結晶化が早過ぎ、透明性の悪いボトルになってしまうという問題があった。また口栓部結晶化による口栓部の収縮が規格内に納まらずにキャッピング不良となる問題もあった。

【0009】本発明者らの検討によると、これは水処理の段階において、工業用水に含まれているナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素等の金属含有物質の含有量が一定値より多い場合、これらの金属の酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、視透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルとなることがわかった。さらには金属含有物質が配管を詰まらせたり、処理槽や配管の洗浄を困難にさせる等の問題が生じた。特にナトリウムの含有はスケールの発生は起こらないものの、ナトリウムイオンがチップ表面層に浸透し、このナトリウムイオンを核として結晶化が進むため、ボトルを白化させる大きな要因となっていた。

【0010】これらの金属含有物質の含有量は両の後に増加したり、季節により変動し、しばしば非常に大きな値となることもあった。さらには、工業用水の水質をどこで求めるかでも大きく異なるものであった。

【0011】したがって、透明性の良好な成形体を与える水処理したポリエステルの得るために、工業用水をイオン交換処理装置によって処理をしたイオン交換水を使用してポリエステルの水処理し、処理水を分離後乾燥し、成形に供するが、水処理後の水分率は約 $0.5\sim 1$ 重量%と高いため、未除湿空気を使用して乾燥する場合は極限粘度の低下を防ぐため 140°C 以下の空気で乾燥

(3)

特開2001-348425

3

することが必要であり、この場合には10時間以上の時間が必要である。また除湿空気をを用いて乾燥する場合は、極限粘度の低下は防止できるが、経済的に問題がある。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解決し、乾燥時のポリエステル極限粘度の低下や色調の変化をおこさず水と接触処理したポリエステルを乾燥することができる乾燥方法を提供し、また乾燥後のポリエステルから透明性に優れ、内容物に異味、異臭を発生しにくい成形体を製造でき、かつ成形時に金型汚れが発生しにくいポリエステルの経済的な乾燥方法を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであって、密度が 1.37 g/cm^3 以上である未乾燥のポリエステルの塔型の乾燥装置の上部供給口より継続的に又は間欠的に供給し、該乾燥装置の下部排出口より乾燥後のポリエステルの継続的に又は間欠的に排出しながら加熱気体流通下において乾燥処理するポリエステルの乾燥方法において、該乾燥装置に直結した乾燥ポリエステルの冷却貯蔵タンクの冷却用気体供給口より供給され、該乾燥ポリエステルと接触後該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出された気体を $90\sim140^\circ\text{C}$ の温度に加熱して該乾燥装置の中間部に設置した気体供給口より連続的に供給し、また $100\sim160^\circ\text{C}$ 以下の温度に加熱した除湿気体を該乾燥装置の下部に設置した気体供給口より連続的に供給して乾燥することを特徴とする。

【0014】この場合において、該未乾燥ポリエステルが水と接触処理したものであることができる。この場合において、除湿気体の露点が、 -25°C 以下であることができる。この場合において、乾燥に使用する気体として、粒径 $0.3\sim5\text{ }\mu\text{m}$ の粒子が 1000000 個/立方フィート以下の気体を使用することができる。また、この場合において、該気体が、空気、窒素、炭酸ガスから選ばれた気体のいずれか1種であることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に用いられる主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルは、エチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、好ましくは90モル%以上、さらに好ましくは95%以上含む線状ポリエステルである。

【0016】前記ポリエステルの共重合に使用されるジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能性誘導体、p-オキシ安息香酸、オ

4

キシカブロン酸等のオキシ酸及びその機能性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能性誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能性誘導体などが挙げられる。

【0017】前記ポリエステルの共重合に使用されるグリコールとしては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサライド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0018】さらに、前記ポリエステル中の多官能化合物からなるその他の共重合成分としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0019】前記のポリエステルは、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物またはTi化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて減圧下に直縮合を行う直接エステル化法、またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、直縮合触媒としてSb化合物、Ge化合物またはTi化合物から選ばれた1種またはそれ以上の化合物を用いて主として減圧下に直縮合を行うエステル交換法により製造される。

【0020】本発明で使用するSb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として $50\sim250\text{ ppm}$ の範囲になるように添加する。

【0021】本発明で使用するGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル中のGe残存量として $5\sim150\text{ ppm}$ 、好ましくは $10\sim100\text{ ppm}$ 、更に好ましくは $15\sim70\text{ ppm}$ である。

【0022】本発明で使用するTi化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブ

(4)

特開2001-348425

5

5

チルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蔞酸チタニル、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルナトリウム、蔞酸チタニルカリウム、蔞酸チタニルカルシウム、蔞酸チタニルストロンチウム等の蔞酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、蔞酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1~10ppmの範囲になるように添加する。

【0023】また、安定剤として種々のP化合物を使用することができる。本発明で使用されるP化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジメチルエステル、フェニルホスホン酸ジフェニルエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として5~100ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加する。

【0024】さらにポリエステルの極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量を低下させるために固相重合を行ってもよい。

【0025】前記のエステル化反応、エステル交換反応、熔融重合反応および固相重合反応は、回分式反応装置で行ってもよいしまた連続式反応装置で行ってもよい。これらいずれの方式においても、熔融重合反応は1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。熔融重合と固相重合は連続で行ってもよいし、分割して行ってもよい。

【0026】本発明に用いられるポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.55~0.90デシリットル/グラム、より好ましくは0.58~0.88デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60~0.86デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.55デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また0.90デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保管性に影響を及ぼす低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0027】ポリエステルチップの形状は、シリンダー型、角型、または扁平な板状等の何れでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常1.5~4mmの

範囲である。例えばシリンダー型の場合は、長さは1.5~4mm、径は1.5~4mm程度であるのが実用的である。また、チップの重量は15~30mg/個の範囲が実用的である。

【0028】また、本発明に用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含有量は10ppm以下、好ましくは8ppm以下、更に好ましくは5ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は7ppm以下、好ましくは6ppm以下、更に好ましくは4ppm以下である。本発明で用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含有量を10ppm以下、またホルムアルデヒド含有量を7ppm以下にする方法は特に限定されるものではないが、例えば低分子量のポリエステルの減圧下または不活性ガス雰囲気下において170~230℃の温度で固相重合する方法を挙げることが出来る。

【0029】また、本発明に用いられるポリエステルの共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルを構成するグリコール成分の1.0~5.0モル%、好ましくは1.3~4.5モル%、更に好ましくは1.5~4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子重低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大となり好ましくない。またジエチレングリコール量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0030】また、本発明に用いられるポリエステルの環状三量体の含有量は0.50重量%以下、好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状三量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0031】さらに、本発明に用いられるポリエステルの密度は1.37g/cm³以上である。

【0032】ポリエステルは、環状三量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等を防止するため、前記の熔融重合または固相重合の後に水や水蒸気または水蒸気含有気体との接触処理を行なう。

【0033】熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。水との接触処理を行う時間としては5分~2日間、好ましくは10分~1日間、さらに好ましくは30分~10時間であり、水の温度としては20~180℃、好ましくは40~150℃、さらに好ましくは50~120℃である。

【0034】以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない

(5)

特開2001-348425

7

8

が、工業的に行なうためには連続方式の方が好ましい。

【0035】水処理の方法が連続的に、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に用いられるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。即ち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来、さらには水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さく出来るため、処理槽から排出された処理水は水処理層へ戻して再利用されることが好ましい。また、水を再利用させることで処理層中の処理水の流量を上げることができ、結果としてポリエステルチップに付着したファインを洗い流すことができるため、ファイン除去効果も生まれる。

【0036】ポリエステルのチップを連続的に水処理する場合は、塔型の処理槽に連続的、あるいは断続的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させることができる。処理されたポリエステルチップは処理層の下部から連続的、あるいは断続的に抜き出す。

【0037】ポリエステルチップをバッチ方式で水処理をする場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。すなわち、バッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行なう。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行ない水との接触をさらに効率的にすることもできる。

【0038】この場合、ポリエステルチップは全量処理槽内に投入、充填すると共に処理水を満たし、処理水は必要により連続的又は断続的に循環し、また、連続的又は断続的に一部の処理水を排出して新しい処理水を追加供給する。水処理後はポリエステルチップの全量を処理層から抜き出す。

【0039】ポリエステルのチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエステル1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエステルと水蒸気とを接触させる。

【0040】この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

【0041】以下に粒状ポリエステルと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行なう方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

【0042】ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら接触処理を行ない接触をさらに効率的にすることもできる。

【0043】ポリエステルのチップを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエステルを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

【0044】前記のように水又は水蒸気と接触処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水は前記のファイン除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

【0045】ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができるが、ポリエステルの品質の点から連続式乾燥方法が好都合である。連続的に乾燥する方法としては上部より未乾燥ポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気する塔型の通気乾燥装置が通常使用される。

【0046】水や水蒸気と接触処理し、次いで水切りされた未乾燥のポリエステルチップの水分率は約0.5～1重量%と非常に高い。成形工程に設置された通気式乾燥装置は、一般に水分率が約0.1重量%以下のポリエステルの100～160℃の気体によって1～3時間で0.01重量%以下、好ましくは0.005重量%以下に乾燥するように設計されている。したがって、水と接触処理したポリエステルの水分率を約0.1重量%以下に乾燥することが必要であるが、水分率をこの水準に低下させるためには、160℃の加熱気体では6時間以上、180℃では約5時間以上の乾燥が必要である。しかし、このような条件において乾燥を行うとポリエステルの極限粘度の低下を招く恐れがあり、この場合には成形した成形体の透明性が悪くなる傾向がある。また、乾燥用の気体として空気を使用した場合、ポリエステルの酸化分解が起こり、その結果として着色が起こる場合がある。

【0047】このような問題点を解決するために種々検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであって、密度が1.37g/cm³以上である未乾燥のポリエステルの塔型の乾燥装置の上部供給口より連続的に又は間欠的に供給し、該乾燥装置の下部排出口より乾燥後のポリエステルの連続的に又は間欠的に抽出しながら加熱気体流通下において乾燥処理するポリエステルの乾燥方法において、該乾燥装置に直結した乾燥ポリエステル

(6)

特開2001-348425

9

の冷却貯蔵タンクの冷却用気体供給口より供給され、該乾燥ポリエステルと接触後該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出された気体を90～140℃、好ましくは100～135℃、さらに好ましくは110～130℃の温度に加熱して該乾燥装置の中間部に設置した気体供給口より連続的に供給し、また100～160℃、好ましくは110～150℃、さらに好ましくは120～140℃の除湿気体を該乾燥装置の下部に設置した気体供給口より連続的に供給して乾燥することにより前記の問題点を解決するものである。

【0048】該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出され該乾燥装置に供給される気体の温度が90℃未満で、かつ除湿気体の温度が100℃未満の場合は、乾燥時間が長くなり問題であり、また該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出され該乾燥装置に供給される気体の温度が140℃を越え、かつ除湿気体の温度が160℃を越える場合は、ポリエステルの極限粘度が低下し、成形体の透明性が悪化する。

【0049】本発明において、乾燥装置内でのポリエステルの全滞留時間は約3～約5時間であり、該冷却貯蔵タンクの気体排出口から排出され該乾燥装置に供給される気体の供給口より上部に存在するポリエステルの滞留時間が、全滞留時間の約25～約40%に相当するように供給口を設置する。

【0050】水と接触処理後乾燥させたポリエステルの乾燥装置排出口での温度は、乾燥温度にほぼ近い温度であり、これをそのまま空気中に長時間保管すると、酸化されて着色するという問題が発生するので、冷却貯蔵タンク内において乾燥ポリエステルと低温度の気体とを接触させてほぼ室温まで冷却する方法が採用される。また、冷却用気体としては、除湿気体や未除湿気体を使用できる。

【0051】前記の乾燥ポリエステルの冷却に使用された気体は、冷却貯蔵タンク出口において約50～70℃の温度を保持しており、本発明においては、この水分含有気体を水と接触処理したポリエステルの初期の乾燥に使用することによってエネルギーコストの低減を図っている。なお、冷却貯蔵タンクは下部から冷却用気体を導入し、向流でポリエステルの冷却し、上部から排気される方式が好ましい。

【0052】また、本発明の乾燥に使用する除湿気体の露点は、-25℃以下、好ましくは-28℃以下、さらに好ましくは-30℃以下である。露点が-25℃を越える場合は、乾燥後のポリエステルの極限粘度が低下し問題となる。

【0053】また、本発明において乾燥および冷却に使用する気体としては、粒径0.3～5μmの粒子が100000個/立方フィート以下、好ましくは50000個/立方フィート以下、さらに好ましくは10000個/立方フィート以下の気体であることが必要であ

10

る。乾燥および冷却用気体として、粒径0.3～5μm以上の粒子が100000個/立方フィートを越える粒子を含む気体を系外より導入して使用すると、得られた乾燥ポリエステルチップからの成形体、特に肉厚の大型成形体の透明性が悪くなる。

【0054】以下に、乾燥および冷却に使用する気体中の粒径0.3～5μmの粒子数を100000個/立方フィート以下に制御する方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

10 【0055】乾燥および冷却に使用する気体中の粒径0.3～5μmの粒子数を100000個/立方フィート以下にする方法としては、該気体が前記の冷却貯蔵タンクや乾燥装置に供給されるまでの工程中の少なくとも1ヶ所以上に該粒子を除去する清浄化装置を設置する。

【0056】該気体が処理設備近辺の空気の場合は、該空気採り入れ口から送風機によって導入した空気がポリエステルチップと接触するまでの工程中に、JIS B 9908(1991)で規定される形式1又は/及び形式2のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置し、該空気中の粒径0.3～5μmの粒子数を100000個/立方フィート以下にすることが好ましい。また、該空気採り入れ口にJIS B 9908(1991)で規定される形式3のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置して、前記のフィルタユニットを装着した気体清浄装置と併用することによって前記のフィルタユニットの寿命を延ばすことが可能である。

【0057】気体中の粒子を除去するJIS B 9908(1991)で規定される形式1の超高性能のフィルタ(以下、HEPAフィルタと略称する)ユニットの素材としては、ガラス繊維からなる濾紙が挙げられる。

【0058】また、JIS B 9908(1991)で規定される形式2の高性能フィルタユニットの素材としては、ポリプロピレン繊維からなるフィルタやテフロン(登録商標)フィルムとPET繊維布の積層体からのフィルタ等が挙げられる。一般には、ポリプロピレン繊維製の静電フィルタが使用される。

【0059】また、JIS B 9908(1991)で規定される形式3の低性能フィルタユニットの素材としては、PETやポリプロピレンからなる不織布等が挙げられる。

【0060】また、該気体が、空気、窒素、炭酸ガスから選ばれた気体のいずれか1種であることができる。

【0061】次いで、冷却されたポリエステルの、篩分工程等を経て貯蔵用又は輸送用容器に充填される。

【0062】本発明の方法で乾燥されたポリエステルは、中空成形体、トレー、2軸延伸フィルムなどの包装材料、金属箔被覆用フィルムなどとして好ましく用いることが出来る。また、本発明のポリエステルは、多層成形体や多層フィルムなどの一構成層としても用いることが

11

出来る。

【0063】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0064】(1) ポリエステルの極限粘度 (LV)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール (2:3 重量比) 混合溶媒中 30℃での溶液粘度から求めた。

【0065】(2) ポリエステルの密度

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で 30℃で測定した。

【0066】(3) ポリエステルの環状 3 量体の含有量

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

【0067】(4) ヘイズ (霞度%)

下記(6)の成形体 (肉厚 5 mm) および中空成形容器の胴部 (肉厚約 0.45 mm) より試料を切り取り、ヘイズを日本電色(株)製ヘイズメーターで測定。

【0068】(5) ポリエステルのカラー b 値 (以下「C_{o-b}」という)

東京電飾製の色差計 TC1500MC88 を用いて以下のように測定した。チップを光沢のある面が下になるようガラス製セルに並べセルの 8 分目まで入れた。さらに軽くセルを振り、密に詰めた後、蓋が出来るまでレジンを追加し、蓋をした。樹脂を詰めたセルを試料台にセットし、測定した。測定はセルを 1 回測定することにより約 120 度ずつ回して 3 回、すなわち 120 度ずつ 3 方向から測定し、その平均を求めた。

【0069】(6) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを名機製作所製 M-150C (DM) 射出成型機により、シリンダー温度 290℃において、10℃に冷却した段付平板金型を用い成形する。得られた段付成形板は、2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 mm の厚みの約 3 cm × 約 5 cm 角のプレートに階段状に備えたもので、1 個の重量は約 146 g である。5 mm 厚みのプレートはヘイズ (霞度%) 測定に使用する。

【0070】(7) チップと接触する気体中の粒子数の測定

気体を強制的に送るための送風機等によって送られ、気体清浄装置を通過した気体をチップと接触する前に気体本流と分岐して粒子測定器に導入して測定する。5 回測定を繰返し、平均値を求め、気体 1 立方フィート当たり

(7)

特開 2001-348425

12

の個数を計算する。粒子測定器としては、リオン株式会社製の光散乱式粒子測定器、KC-01B を用いた。

【0071】(実施例 1) 極限粘度が 0.725 デシリットル/グラムであり、C_{o-b} が 0.8、密度が 1.430 グラム/cm³、環状 3 量体含量が 0.30 重量%であるポリエチレンテレフタレート (以下、PET と略称する) チップを連続水処理装置に投入して、処理水温度 95℃で 4 時間連続的に水処理を行った。図 1 の乾燥装置を使用し、冷却貯蔵タンクの上部気体排出口から排出された水分含有空気を 125℃に加熱した未除湿空気及び別系列からの 135℃に加熱された除湿空気 (露点 -30℃) を用いて前記の水処理した PET を乾燥した。なお、水切り工程を経て乾燥装置までの工程で水処理した PET と接触する空気および前記の 2 種の乾燥用の空気として、JIS B 9908 (1991) の形式 3 の PET 不織布製フィルタユニットを装着した空気清浄機及び JIS B 9908 (1991) の形式 1 の粒子捕集率 99% 以上の HEPA フィルタユニットを装着した空気清浄機で濾過した空気 (粒径 0.3 ~ 5 μm の粒子数は全て約 510 個/立方フィート) を使用した。

【0072】乾燥後の極限粘度は 0.724 デシリットル/グラム、C_{o-b} は 0.8 と変化なく、また水分率は 0.035 重量%であった。なお、乾燥装置内の全滞留時間は 4 時間で、このうち未除湿空気供給口より上部に滞留する PET の乾燥時間は約 1.5 時間であった。

【0073】前記の乾燥した PET チップをさらに真空乾燥し、成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。成形板 (5 mm 厚み) のヘイズは 2.5% と問題なかった。また名機製作所製 M-150 (DM) 射出成型機によりボトルの予備成形体を成形した。射出成形温度は 295℃とした。次にこの予備成形体を遠赤外線ヒーター方式の自家製口栓部結晶化装置で口栓部を結晶化した。次にこの予備成形体を COPOLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 5 倍の倍率に二軸延伸ブローし、容量が 2000 cc の容器 (胴部肉厚 0.45 mm) を成形した。延伸温度は 100℃にコントロールした。得られたポリエステル容器のヘイズは 0.6% と良好であった。なお、図 1 の乾燥装置の概略図には、各機器間に設置されているポリエステル輸送用ロータリフィーダ等は略した。

【0074】(比較例 1) 実施例 1 で使用した PET 及び乾燥装置を用いて、未除湿空気の温度を 150℃、除湿空気の温度を 180℃に変更する以外は実施例 1 と同じ条件において乾燥した。乾燥後の極限粘度は 0.700 デシリットル/グラムに低下し、また C_{o-b} は 5.8 と悪化していた。また水分率は 0.009 重量%であった。前記の乾燥した PET チップさらに真空乾燥し、成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。成形板 (5 mm 厚み) のヘイズは 10.5% と悪く、得

10

20

30

40

50

(8)

特開2001-348425

13

14

られたポリエステル容器のヘイズは4.6%と高かった。

【0075】

【発明の効果】本発明のポリエステルの乾燥方法によれば、乾燥時のポリエステルの極限粘度の低下や色調の変化を来さずに水と接触処理したポリエステルの乾燥することができ、また乾燥後のポリエステルから透明性に優れ、内容物に異味、異臭がない成形体を提供することができる。

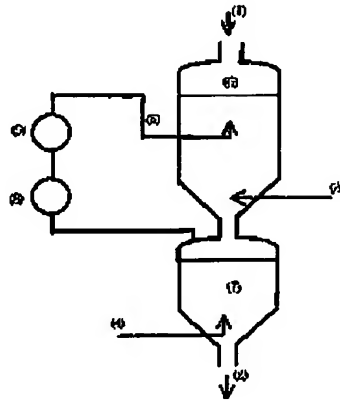
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリエステルの乾燥方法に用いる装置の概略図である。

*【符号の説明】

- 1 水処理後、水切り装置からのポリエステルの供給
-
- 2 冷却貯蔵タンクからのポリエステルの排出口
- 3 濾過済みの除湿空気の供給ライン
- 4 濾過済みの空気の供給ライン
- 5 水分含有空気の供給ライン
- 6 乾燥塔
- 7 冷却貯蔵タンク
- 10 8 冷却貯蔵タンクから排出された水分含有空気の濾過機
- * 9 加熱器

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高藤 嘉孝

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

Fターム(参考) 3L113 AA07 AB03 AC01 AC45 AC46

AC52 AC53 AC67 BA19 CA08

CB01 CB40 DA24

4J029 AA03 AB04 AE01 AE03 BA02

BA03 BA10 BB13A BD03A

CA04 CA05 CA06 CB05A

CB10A CC06A CD03 EB05A

KH06 LB05